

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

EP00  
02660

REC'D 23 MAY 2000

WIPO

PCT

PA 168617

**THE UNITED STATES OF AMERICA****TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:****UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE****United States Patent and Trademark Office****November 01, 1999**

**THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.**

**APPLICATION NUMBER: 09/277,823****FILING DATE: March 29, 1999**

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

By Authority of the  
**COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS**



**P. SWAIN**  
Certifying Officer



10535 U.S. PTO  
03/29/99

10526 177823 PRO  
03/29/99

Please type a plus sign (+) inside this box -> + /

UTILITY	Atty Doc. No. 49854 Total Pages _____
PATENT APPLICATION	FIRST NAMED INVENTOR OR APPLICATION IDENTIFIER
TRANSMITTAL	Shahram MIHAN
	Express Mail Label No.

Application Elements

Address To: Assistant Commissioner for Patents  
Box Patent Application  
Washington, D.C. 20231

1. / X / Fee transmittal Form  
(Submit an original, and a duplicate for fee processing)  
2. / X / Specification Total Pages 10/  
(Preferred arrangement set for below)  
(NON ENGLISH)

Descriptive title of the Invention

Cross References to Related Application

Statement Regarding Fed. Sponsored R & D

Reference to Microfiche Appendix

Background of the Invention

Brief Summary of the Invention

Brief Description of the Drawings (if filed)

Detailed Description

Claim(s)

Abstract of the Disclosure

3. / Drawing(s)(35 USC 113) Total Sheets 1 /

4. / Oath or Declaration Total Pages 1 /

- a. / / Newly executed (original or copy)  
b. / Copy from a prior application (37 CFR 1.63(d))  
(For Continuation/Divisional with Box 17 completed)  
Note Box 5 below  
i. / DELETION OF INVENTOR(S)

Signed statement attached deleting  
inventor(s) named in the prior application  
see 37 CFR 1.63(d)(2) and 1.33(b).

5. / / Incorporation by reference (useable if Box 4b is checked)  
The entire disclosure of the prior application, from which a  
copy of the oath or declaration is supplied under Box 4b  
is considered as being part of the disclosure of the accompanying  
application and is hereby incorporated by reference therein.

17. If a Continuing Application; check appropriate box and supply the requisite information:

/ /Continuation / /Divisional / /Continuation-in part (CIP) of prior application No. \_\_\_\_\_

6. / / Microfiche Computer Program (Appendix)

7. / /Nucleotide and/or Amino Acid Sequence Submission  
(if applicable, all necessary)

a. / Computer Readable Copy

b. / Paper Copy (Identical to computer copy)

c. / Statement verifying identity of above copies

ACCOMPANYING APPLICATIONS PARTS

8. / Assignment Papers (cover sheet & document(s))

9. / 37 CFR 3.73(b) Statement / /Power of Attorney

10. / English Translation Document (if applicable)

11. / Information Disclosure / / Copies of IDS Citations

12. / Preliminary Amendment

13. x/Return Receipt Postcard (MPEP 503)

Should be specifically itemized  
14. / Small Entity / /Statement filed in prior application  
Statements Status still proper and desired  
15. / Certified Copy of Priority Document(s)  
(if foreign priority is claimed)

16. / Other \_\_\_\_\_

CORRESPONDENCE ADDRESS

/ / Customer Number or Bar code Label

or / / Correspondence address below

Insert Customer No. or Attach bar code label here

Name: Herbert B. Keil  
KEIL & WEINKAUF

Address: 1101 Connecticut Ave., N.W.

City Washington

State: D.C.

Zip Code 20036

Country USA

Telephone: (202)659-0100

Fax: (202)659-0105

The filing fee has been calculated as shown below:

For:	Number Filed	Number Extra	SMALL/LARGE ENTITY	BASIC FEE
				\$380./\$760.
Basic Fee.....				\$ 760.00
Total Claims: 12 -20 =		x	\$09./\$18. =	
Indep. Claims : 3 -3 =		x	\$39./\$78. =	
[X] Multiple Dependent Claim(s) presented:	\$130./260	=	260.00	
[x] A check is enclosed for the filing fee.				\$1,020.00

\*If the difference is less than zero, enter "0".

- [X] A check for \$1,020.00 for the filing fee and assignment recordation.
- [X] The Commissioner is hereby authorized to charge any other fee required, including the issue fee, in connection with the filing and prosecution of this application, and to the extent necessary, applicant(s) hereby petition for extension(s) of time under 37 CFR 1.136, to be charged to our Deposit Account 11-0345.

Respectfully submitted,  
KEIL & WEINKAUF

  
Herbert B. Keil  
Reg. No. 18,967

1101 Connecticut Ave., N.W.  
Washington, D.C. 20036  
(202)659-0100

## Verfahren zur Polymerisation von Olefinen

## Beschreibung

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, insbesondere zur Copolymerisation von Ethylen oder Propylen miteinander oder mit anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen.

10

Weiterhin ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein solches Verfahren, welches bei Temperaturen von 20 bis 300°C und Drücken von 5 bis 4000 bar durchgeführt wird, sowie die Verwendung eines Komplexes eines Übergangsmetalls mit einem oder zwei substituierten oder unsubstituierten 1,3,5-Triazacyclohexan-Liganden oder entsprechenden Liganden, bei denen eines oder mehrere Ringstickstoffatome durch Phosphor- oder Arsenatome ersetzt sind, bei der Copolymerisation von Ethylen oder Propylen miteinander oder mit anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen.

15

Katalysatorsysteme mit einem einheitlich definierten, aktiven Zentrum, sogenannte Single-Site-Katalysatoren, gewinnen bei der Polymerisation von Olefinen immer mehr an Bedeutung. Diese Katalysatorsysteme führen zu Polymerisaten mit engen Molekulargewichtsverteilungen, was in besonders günstigen mechanischen Eigenschaften resultiert. Unter dieser Single-Site-Katalysatoren haben besonders die Metallocen-Katalysatoren bisher technische Bedeutung erlangt. Viele Metallocen-Katalysatoren sind jedoch nur durch vielstufige Synthesen zu erhalten und stellen daher einen beträchtlichen Kostenfaktor bei der Olefinpolymerisation dar.

Triazacyclohexan und seine Derivate, die sich durch unterschiedliche Substitutionen unterscheiden, sind seit langem bekannt und werden technisch vielseitig verwendet, da sie aus einfachen Ausgangsprodukten in einfacher und kostengünstiger Weise herstellbar sind. So werden Triazacyclohexan-Derivate beispielsweise bei der Entschwefelung von Kerosin eingesetzt. Die Verwendung von Triazacyclohexan und seinen Derivaten als Liganden bei der Herstellung metallorganischer Komplexe ist jedoch kaum verbreitet. Nur vereinzelt werden in der metallorganischen Literatur Komplexe mit diesen Liganden beschrieben, so beispielsweise in N.L. Armanasco, M.V. Baker, M.R. North, B.W. Skelton, A.H. White, J.Chem. Soc., Dalton Trans. (1997), 1363-1368; H. Schumann, Z. Naturforsch., Teil B50 (1995), 1038-1043; R.D. Köhn, et al. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 33 (1994), 1877-1878; J. Organomet. Chem. 501 (1995), 303-307; Chem. Ber. 129 (1996), 25-27; J. Organomet. Chem. 520 (1996), 121-129; Inorg.

Chem. 36 (1997), 6064-6069; Chem. Ber. 129 (1996), 1327-1333.  
Triazacyclohexankomplexe bei der Polymerisation von Olefinen waren jedoch bis vor kurzem unbekannt.

- 5 Auf dem 215. ACS National Meeting, 29. März - 2. April 1998 in Dallas, Texas, berichtete einer der Erfinder der vorliegenden Patentanmeldung über erste Versuche zur Polymerisation von Ethylen mit einem N,N,N-Trioctyl-triazacyclohexan-Chromkomplex mit Methylalumoxan als Aktivator. Über die Signung des  
10 Katalysatorsystems zur Copolymerisation wurden keinerlei Aussagen gemacht, es wurde lediglich die Beobachtung mitgeteilt, daß der Kontakt des Katalysatorsystems mit 1-Hexen selektiv zur Trimerisierung führt.  
  
15 Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, insbesondere von Ethylen oder Propylen miteinander oder mit anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen, zu finden, welches auf einem Katalysatorsystem mit guter Polymerisationsaktivität beruht, wo-  
20 bei dieses Katalysatorsystem in einfacher und kostengünstiger Weise aus einfachen Ausgangsstoffen herstellbar ist.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Polymerisation in Gegenwart eines Katalysatorsystems vornimmt, welches die folgenden Komponenten umfaßt:

- 30 (A) einen Komplex eines Übergangsmetalls mit einem oder zwei substituierten oder unsubstituierten 1,3,5-Triazacyclohexan-Liganden oder entsprechenden Liganden, bei denen eines oder mehrere der Ringstickstoffatome durch Phosphor- oder Arsena-  
35 tome ersetzt sind, und  
(B) gewünschtenfalls eine Aktivatorverbindung.

35 Außerdem wurde ein Verfahren zur Copolymerisation von Ethylen oder Propylen miteinander oder mit anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen in Gegenwart eines solchen Katalysatorsystems gefunden.

- 40 Weiterhin wurde die Verwendung eines derartigen Komplexes eines Übergangsmetalls (A) bei der Copolymerisation von Ethylen oder Propylen miteinander oder mit anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen gefunden.

45

Bestandteil der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Copolymerisation von Ethylen oder Propylen miteinander oder mit anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen bei Temperaturen von 20 bis 300°C und Drücken von 5 bis 4000 bar, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es die folgenden Verfahrensschritte umfaßt:

(a) Kontaktieren eines Komplexes eines Übergangsmetallaltes mit einem oder zwei substituierten oder unsubstituierten 1,3,5-Triazacyclohexan-Liganden (A) mit einer Aktivatorbindung (B),

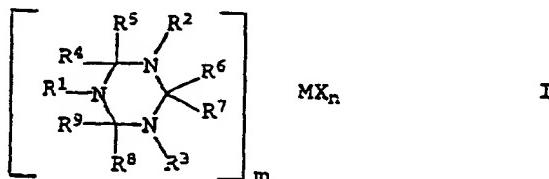
10

(b) Kontaktieren des Reaktionsproduktes aus Schritt (a) mit den olefinisch ungesättigten Verbindungen unter Polymerisationsbedingungen.

15

Eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (A) eine Verbindung der allgemeinen Formel I

20



25

einsetzt, in welcher die Variablen die folgende Bedeutung haben:

30 M Ein Übergangsmetall der Gruppen 4 bis 12 des Periodensystems,

35 R<sup>1</sup>-R<sup>9</sup> Wasserstoff oder Si- oder C-organische Substituenten mit 1 bis 30 C-Atomen, wobei zwei benachbarte Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>9</sup> auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können, wobei, wenn m gleich 2 ist, zwei Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>9</sup> zusammen mit einem Substituenten des anderen Triazacyclohexanringes auch ein Brückenglied zwischen den beiden Ringen darstellen können,

40

45 X Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Acryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Trifluoracetat, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> oder sperrige nichtkoordinierende Anionen.

4

m 1 oder 2,

n eine Zahl von 1 bis 4, welche der Oxidationsstufe des Übergangsmetall M entspricht.

5

Als Übergangsmetalle M kommen dabei insbesondere die Elemente der Gruppe 4 bis 8 des Periodensystems und insbesondere die Elemente der Gruppe 6 des Periodensystems in Betracht. Besonders geeignet als Zentralatome der erfindungsgemäß eingesetzten Übergangs-

10 metallkomplexe sind die Elemente Titan, Zirkonium, Hafnium, Ver-nadium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Eisen, Rhodium und Nickel. Besonders bevorzugt werden Übergangsmetallkomplexe des Chroms verwendet.

15 Durch die Variation der Substituenten am Triazacyclohexan-Ring-system lassen sich verschiedene Eigenschaften des Katalysator-systems beeinflussen. So lässt sich in der Regel durch die Einführung von Substituenten, insbesondere an den Stickstoffatomen des Ringsystems die Katalysatoraktivität steigern. Durch die Zahl und

20 Art der Substituenten lässt sich weiterhin die Zugänglichkeit des Zentralatoms für die zu polymerisierenden Polyolefine beeinflus-sen. Auch dadurch lässt sich die Aktivität des Katalysators, die Selektivität hinsichtlich verschiedener Monomerer, insbesondere sterisch anspruchsvoller Monomerer, sowie das Molekulargewicht

25 der entstehenden Polymerivate beeinflussen. Die chemische Struk-tur der Substituenten R<sup>1</sup> bis R<sup>9</sup> kann daher in weiten Bereichen va-riiert werden, um die gewünschten Ergebnisse zu erzielen und ein maßgeschneidertes Katalysatorsystem zu erhalten. Als C-organische Substituenten kommen beispielsweise C<sub>1</sub> bis C<sub>18</sub>-Alkyl, 5- bis

30 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Aryl-gruppe als Substituent tragen kann, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder Aryl-alkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>9</sup> zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können. Als Si-

35 organische Substituenten kommen insbesondere Trialkylsilyl-Grup-pen mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest in Betracht, insbesondere Trimethylsilyl-Gruppen. Enthält der Übergangsmetallkomplex nur einen Triazacyclohexan-Liganden, ist also m = 1, so kann einer der Substituenten R<sup>1</sup> bis R<sup>9</sup> auch so ausgebildet sein, daß er eine

40 über ein Brückenglied mit dem Ringsystem verbundene donor-funk-tionale Gruppe trägt, die ihrerseits eine Koordinationsstelle des Metallatoms besetzt. Als solche donor-funktionellen Gruppen kommen insbesondere stickstoffhaltige Funktionen wie die Dialky-lamino-Gruppe in Betracht. Trägt der Übergangsmetallkomplex zwei

45 Triazacyclohexan-Liganden, ist m also gleich 2, so können auch zwei Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>9</sup> zusammen mit einem Substituenten des anderen Triazacyclohexan-Ringes durch ein Brückenglied zwischen den bei-den Ringen verbunden sein. Als Brückenglieder kommen alle

Brückenglieder in Betracht, wie sie dem Fachmann beispielsweise von ähnlichen Metallocen-Komplexen bekannt sind, also insbesondere silyl- oder kohlenstoffhaltige Brückenglieder. Wie bei den Metallocen-Komplexen haben dabei chirale verbrückte Komplexe den Vorteil, daß sie zur Herstellung von syndiotaktischen Propylen geeignet sind.

Insbesondere zur Herstellung von Polyethylen oder zur Herstellung von Copolymerisaten des Ethylens mit höheren  $\alpha$ -Olefinen sind jedoch auch Triazacyclohexan-Liganden mit einfachen Substitutionsmustern vorteilhaft einsetzbar. So lassen sich beispielsweise mit Übergangsmetallkomplexen, welche nur einen Triazacyclohexan-Ring enthalten, welcher an den Stickstoffatomen mit einfachen C<sub>1</sub>-bis C<sub>12</sub>-Alkylresten substituiert ist, sehr gute Polymerisationsergebnisse erzielen. Als Alkylsubstituenten kommen dabei insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl- und Octylreste in Betracht. Eine vorteilhafte Ausführungsform des erfundungsgemäßen Verfahrens ist demgemäß dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder -Arylalkyl sind. Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform des Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß die Substituenten R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl sind. Insbesondere kommen für R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> Wasserstoff oder Methyl-Gruppen in Betracht, da derartige Derivate besonders einfach als Kondensationsprodukt von Formaldehyd oder Acetaldehyd mit entsprechenden Aminen herstellbar sind.

Als Substituenten X kommen insbesondere die Halogene und darunter insbesondere Chlor in Betracht. Auch einfache Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl, stellen vorteilhafte Liganden X dar. Als weitere Liganden X sollen nur exemplarisch und keineswegs abschließend Trifluoracetat, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> sowie nichtkoordinierende Anionen wie B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup> genannt werden. Die Anzahl der Liganden X hängt von der Oxidationsstufe des Übergangsmetall-M ab. Die Zahl n kann somit nicht allgemein angegeben werden, sondern kann für jedes bestimmte Übergangsmetall unterschiedliche Werte annehmen. Diese Werte, d.h. die Oxidationsstufe der einzelnen Übergangsmetalle in katalytisch aktiven Komplexen, sind dem Fachmann bekannt. So weisen die entsprechenden Komplexe des Titan, des Zirkoniums und des Hafniums insbesondere die Oxidationsstufe +4 auf, Chrom, Molybdän und Wolfram liegen bevorzugt in der Oxidationsstufe +3 vor, wogegen Eisen und Nickel vorzugsweise in der Oxidationsstufe +2 eingesetzt werden.

Das erfundungsgemäße Verfahren zur Polymerisation von Olefinen läßt sich mit allen technisch bekannten Polymerisationsverfahren kombinieren. Die vorteilhaften Druck- und Temperaturbereiche zur

Durchführung des Verfahrens hängen demgemäß stark von der Polymerisationsmethode ab. So lassen sich die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatorsysteme in allen bekannten Polymerisationsverfahren, also beispielsweise in Hochdruck-Polymerisationsverfahren, in Rohrreaktoren oder Autoklaven, in Suspensions-Polymerisationsverfahren, in Lösungs-Polymerisationsverfahren oder bei der Gasphasenpolymerisation einsetzen. Bei den Hochdruck-Polymerisationsverfahren, die üblicherweise bei Drücken zwischen 1000 und 4000 bar, insbesondere zwischen 2000 und 3500 bar, durchgeführt werden, werden in der Regel auch hohe Polymerisationstemperaturen eingestellt. Vorteilhafte Temperaturbereiche für diese Hochdruck-Polymerisationsverfahren liegen zwischen 200 und 280°C, insbesondere zwischen 220 und 270°C. Bei Niederdruck-Polymerisationsverfahren wird in der Regel eine Temperatur eingestellt, die mindestens einige Grad unter der Erweichungstemperatur des Polymerisates liegt. Insbesondere werden in diesen Polymerisationsverfahren Temperaturen zwischen 70 und 110°C, vorzugsweise zwischen 80 und 105°C, eingestellt. Von den genannten Polymerisationsverfahren ist erfindungsgemäß die Gasphasenpolymerisation, insbesondere in Gasphasenwirbelschicht-Reaktoren, sowie die Suspensionspolymerisation, insbesondere in Schleifenreaktoren, besonders bevorzugt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich verschiedene olefinisch ungesättigte Verbindungen polymerisieren. Im Gegensatz zu einigen bekannten Eisen- und Cobaltkomplexen zeigen die erfindungsgemäß eingesetzten Übergangsmetallkomplexe eine gute Polymerisationsaktivität auch mit höheren  $\alpha$ -Olefinen und polaren Comonomeren, so daß ihre Eignung zur Copolymerisation besonders hervorzuheben ist. Als Olefine kommen dabei besonders Ethylen und  $\alpha$ -Olefine mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, aber auch Diene wie Butadien und polare Monomere wie Acrylsäureester und Vinylacetat in Betracht. Auch vinylaromatische Verbindungen wie Styrol lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren polymerisieren.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß man als Monomere Gemische von Ethylen mit C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>- $\alpha$ -Olefinen einsetzt.

Die als Komponente (A) bezeichneten Metallkomplexe sind für sich teilweise nicht polymerisationsaktiv und müssen dann mit einem Aktivator, der Komponente (B), in Kontakt gebracht werden, um Polymerisationsaktivität entfalten zu können. Als Aktivatorverbindungen kommen beispielsweise solche vom Alumoxantyp in Betracht, insbesondere Methylalumoxan. Als Co-Katalysator geeignete Alumoxan-Zubereitungen sind kommerziell erhältlich. Vor-

teilhafte Alumoxane enthalten im wesentlichen Alumoxan-Oligomere mit einem Oligomerisationsgrad von etwa 5 bis 30.

Neben den Alumoxanen können als Aktivatorkomponenten auch solche eingesetzt werden, wie sie in der sogenannten kationischen Aktivierung der Metallocen-Komplexe Verwendung finden. Derartige Aktivatorkomponenten sind z.B. aus EP-B1-0468537 und aus EP-B1-0427697 bekannt. Insbesondere können als solche Aktivatorverbindungen (z) Borane oder Borate eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden Borane oder Borate eingesetzt, welche mindestens zwei substituierte Arylreste tragen. Als besonders geeignetes Borat ist Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)boration zu nennen, als besonders bevorzugtes Boran Trispentafluorphenylboran.

Weiterhin können als Aktivatorkomponente Verbindungen wie Aluminiumalkyle, insbesondere Aluminiumtrimethyl, Aluminiumtrifluorid oder Perchlorate eingesetzt werden.

Die Herstellung verschiedener Triazacyclohexan-Liganden ist seit langer Zeit bekannt. Den einfachsten Zugang stellt die Kondensationsreaktion von Aldehyden wie Formaldehyd mit entsprechend substituierten Aminen, insbesondere mit Alkylaminen, dar. Verschiedene Synthesewege für diese Komplexliganden werden z.B. in Beilstein, "Handbook of Organic Chemistry", 4th Ed., Vth Suppl. Seite 25 ries, Springer-Verlag, Berlin, Vol. 26 (1986) S. 3ff u. Ref.; R=Octyl: D. Jamois et al. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 32(1993), 1941-1958; A.G. Giumanini, G. Verardo et al. J. Prakt. Chem. 327 (1985), 739-748, K. Bhatia, Exxon Chemical Patents inc., EP 620266 (1994); F. Seng, K. Ley, Bayer AG, DE 2431862 (1979); H.J. Ha, G.S. Nam, Korea Institute of Science and Technology, DE 4100856 (1991) und H. Möhrle, D. Schnödelbach, Pharmazie 30 (1975), 699-706. Die Metallkomplexe, insbesondere die Chromkomplexe, lassen sich auf einfache Weise erhalten, wenn man die entsprechenden Metallchloride oder Metallcarbonyle mit dem Liganden umsetzt.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1:

Herstellung von 1,3,5-Trioctyl-1,3,5-triazacyclohexan (Oc<sub>3</sub>TAC)

100 g (0,774 mmol) Octylamin wurden in kleinen Portionen zu einer auf 0°C gekühlten Suspension von 20,2 g (0,673 mmol) Paraformaldehyd in 500 ml Toluol gegeben und danach zum Sieden erhitzt, wobei das Paraformaldehyd in Lösung ging. Toluol und Wasser wurden abdestilliert. Der Rückstand wurde im Ölumpervakuum von flüchtigen Rückständen befreit und dann in 100 ml Methanol aufge-

nommen, über eine kurze Kieselgelsäule filtriert, und anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Das Produkt fiel als viskose klare Flüssigkeit in einer Ausbeute von 82,3 g (83 %) an.

5

Herstellung von  $(Oc_3TAC)CrCl_3$

In einem Kolben wurden 662 mg (1,768 mmol)  $CrCl_3$  (THF), und 728 mg (1,855 mmol)  $Oc_3TAC$  vorgelegt. Dazu wurde 100 ml trockener Ether einkondensiert und die entstehende Suspension etwa eine halbe Stunde gerührt. Nach Filtration über eine Fritte wurde der Filterrückstand mit Ether gewaschen, bis das Filtrat keine grüne Färbung mehr zeigte. Das Produkt wurde gründlich im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 885 mg (98 %).

15

Beispiel 2:

Herstellung von 1,3,5-Tripentyl-1,3,5-triaza-cyclohexan (Am<sub>3</sub>TAC)

4,35 g (49,9 mmol) n-Pentylamin wurden in kleinen Portionen zu einer auf 0°C gekühlten Suspension von 1,44 g (48 mmol) Paraformaldehyd in 50 ml Toluol gegeben und danach zum Sieden erhitzt, wobei das Paraformaldehyd in Lösung ging. Toluol und Wasser wurden abdestilliert. Der Rückstand wurde im Ölpumpenvakuum von flüchtigen Rückständen befreit und dann in 50 ml Methanol aufgenommen, über eine kurze Kieselgelsäule filtriert, und anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Das Produkt fiel als viskose klare Flüssigkeit in einer Ausbeute von 4,47 g (15 mmol; 94 %) an.

30

Herstellung von  $(Am_3TAC)CrCl_3$

In einem Kolben wurden 532 mg (1,42 mmol)  $CrCl_3$  (THF), und 458 mg (1,54 mmol) Am<sub>3</sub>TAC vorgelegt. Dazu wurde 100 ml trockener Ether einkondensiert und die entstehende Suspension etwa eine halbe Stunde gerührt. Nach Filtration über eine Fritte wurde der Filterrückstand mit Ether gewaschen, bis das Filtrat keine grüne Färbung mehr zeigte. Das Produkt wurde gründlich im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 557 mg (86 %).

40

Beispiel 3:  
Polymerisationen:

In einem 1-l-Autoklaven wurden die entsprechende MAO-Menge (als 30 %ige Lösung in Toluol, Hersteller: Albemarle) und 400 ml Isobutan vorgelegt. Nach Aufpressen von Ethylen bei zu einem Druck von 40 bar und Temperieren auf 70°C wurden jeweils die ent-

9

sprechende Katalysatormenge über eine Schleuse zugegeben. Nach 60 min wurden die Polymerisationen durch Entspannen abgebrochen.

Daten zu den Polymerisationsbedingungen und den Produkteigenschaften können aus der Tabelle 1 entnommen werden.

10

15

20

25

30

35

40

45

10

Tabelle 1:

Probe	Menge [mg]	MAO [mmol]	Al:Cr [°C]	T <sub>poly</sub> [°C]	Prod. g/gcat	Aktivität kg/molCr/h	Ausbeute [g] (min)	Dichte g/cm <sup>3</sup>	Eta d1/g	M <sub>w</sub> g/mol	M <sub>n</sub> g/mol	Q
(Am <sub>3</sub> TAC) CrCl <sub>3</sub>	4,9 (107μmol)	35	325	70	1510	4130	74(10')	0,9741	0,34	5282	1345	3,93
(OC <sub>3</sub> TAC) CrCl <sub>3</sub>	6 (10μmol)	5	500	70	25500	14844	153(60')	0,9585	0,73	39792	10608	3,75
(Am <sub>3</sub> TAC) CrCl <sub>3</sub>	6 (13μmol)	5	384	70	28700	13083	172(60')	0,966	1,21	40165	8894	4,52

## Verfahren zur Polymerisation von Olefinen

## Zusammenfassung

5

Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, insbesondere zur Copolymerisation von Ethylen oder Propylen miteinander oder mit anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen in Gegenwart eines Katalysatorsystems, welches die folgenden Komponenten umfaßt:

10

- (A) einen Komplex eines Übergangsmetalls mit einem oder zwei substituierten oder unsubstituierten 1,3,5-Triazacyclohexan-Liganden oder entsprechenden Liganden, bei denen eines oder mehrere Ringstickstoffatome durch Phosphor- oder Arsenatome ersetzt sind, und
- (B) gewünschtenfalls eine Aktivatorbindung.

20

25

30

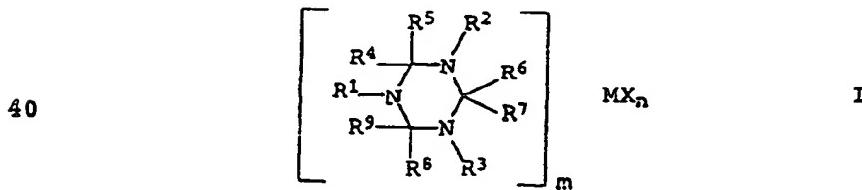
35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Copolymerisation von Ethylen oder Propylen mit-  
 5 einander oder mit anderen olefinisch ungesättigten  
 Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymeri-  
 sation in Gegenwart eines Katalysatorsystems vornimmt, wel-  
 ches die folgenden Komponenten umfaßt:
- 10 (A) einen Komplex eines Übergangsmetalls mit einem oder zwei  
 substituierten oder unsubstituierten 1,3,5-Triazacyclohe-  
 xan-Liganden oder entsprechenden Liganden, bei denen  
 eines oder mehrere der Ringstickstoffatome durch  
 Phosphor- oder Arsenatome ersetzt sind, und
- 15 (B) gewünschtenfalls eine Aktivatorbindung.
2. Verfahren zur Copolymerisation von Ethylen oder Propylen mit-  
 20 einander oder mit anderen olefinisch ungesättigten Verbin-  
 dungen bei Temperaturen von 20 bis 300°C und Drücken von 5  
 bis 4000 bar, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es die  
 folgenden Verfahrensschritte umfaßt:
- 25 (a) Kontaktieren eines Komplexes eines Übergangsmetalls mit  
 einem oder zwei substituierten oder unsubstituierten  
 1,3,5-Triazacyclohexan-Liganden (A) mit einer Aktivator-  
 bindung (B),
- 30 (b) Kontaktieren des Reaktionsproduktes aus Schritt (a) mit  
 den olefinisch ungesättigten Verbindungen unter Poly-  
 merisationsbedingungen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß  
 35 man als Komponente (A) eine Verbindung der allgemeinen For-  
 mel I



45 0050/98/908 Me/Zst 23.03.1999

*mu*

einsetzt, in welcher die Variablen die folgende Bedeutung haben:

- 5        M        ein Übergangsmetall der Gruppen 4 bis 12 des Periodensystems,
- 10      R<sup>1</sup>-R<sup>9</sup> Wasserstoff oder Si- oder C-organische Substituenten mit 1 bis 30 C-Atomen, wobei zwei benachbarte Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>9</sup> auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können, wobei, wenn m gleich 2 ist, zwei Reste R<sup>1</sup>-R<sup>9</sup> zusammen mit einem Substituenten des anderen Triazacyclohexanringes auch ein Brückenglied zwischen den beiden Ringen darstellen können,
- 15      x        Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Acryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Trifluoracetat, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, oder sperrige nichtkoordinierende Anionen,
- 20      m        1 oder 2,
- 25      n        eine Zahl von 1 bis 4, welche der Oxidationsstufe des Übergangsmetallies M entspricht.
- 30 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß M ein Übergangsmetall der Gruppe 4 bis 8 des Periodensystems ist.
- 35 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß M ein Übergangsmetall der Gruppe 6 des Periodensystems ist.
- 35 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder Arylalkyl ist.
- 40 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl ist.
- 45 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Monomere Gemische von Ethylen mit C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>- $\alpha$ -Olefinen einsetzt.

3

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Aktivatorbindung (B) ein Alumoxan einsetzt.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als Aktivatorbindung (B) ein Boran oder Borat mit mindestens 2 substituierten Arylresten einsetzt.
11. Verwendung eines Komplexes eines Übergangsmetalls gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 bei der Copolymerisation von Ethylen oder Propylen miteinander oder mit anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen.
12. Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in Gegenwart eines Katalysatorsystems vornimmt, welches die folgenden Komponenten umfaßt:
- (A) einen Komplex eines Übergangsmetalls mit einem oder zwei substituierten oder unsubstituierten 1,3,5-Triaza-cyclohexan-Liganden oder entsprechenden Liganden, bei denen eines oder mehrere die Ringstickstoffatome durch Phosphor- oder Arsenatome ersetzt sind, und
- (B) gewünschtenfalls eine Aktivatorverbindung.

35

40

45

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**